

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТЕЙ ГАММА-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПЕРАТИВНОГО НЕПРЕРЫВНОГО КОНТРОЛЯ УРАНА В РАСТВОРАХ

Е.И.Денисов, А.А. Пулин

*Уральский федеральный университет
имени первого президента России Б.Н. Ельцина
Российская Федерация, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19
lelik.p@gmail.com*

Поступила в редакцию 29 мая 2013 г.,
после исправлений – 25 января 2014 г.

Рассмотрены аспекты применения гамма-спектрометрического метода для контроля содержания природного урана в технологических растворах. Предложена методика определения минимально измеряемой активности для спектрометрических приложений. Приведены результаты измерений и расчетов минимально измеряемой активности природного урана в растворах на гамма-спектрометрах различных типов. Сделаны выводы о возможности применения гамма-спектрометров с H_rGe детекторами для непрерывного контроля урана в растворах при любых соотношениях природного урана и ²³⁴Th в широком диапазоне концентраций урана от 1 мг/л до сотен г/л. На примере гамма-спектрометра с детектором NaI(Tl) показано, что спектрометры со сцинтилляционными детекторами применимы для решения данной задачи при равновесии или заранее известном соотношении активностей природного урана и ²³⁴Th, а также в отсутствие других радионуклидов. Рассмотрен многозонный алгоритм обработки спектров и показана его предпочтительность для обработки спектров, полученных на гамма-спектрометрах со сцинтилляционными детекторами. В качестве сравнения приведена оценка минимально измеряемой активности урана для гамма-спектрометра с детектором LaBr₃(Ce), в условиях, аналогичных измерениям для других гамма-спектрометров. Показано, что спектрометры с кристаллом LaBr₃(Ce) более актуальны для измерения больших активностей, например технологических растворов обогащенного урана.

Ключевые слова: гамма-спектрометрия, природный уран в растворах, минимальная измеряемая активность.

Денисов Евгений Иванович – к.х.н., доцент кафедры радиохимии и прикладной экологии физико-технологического института УрФУ.

Область научных интересов – разработка методов радиохимического анализа и дезактивации жидких радиоактивных отходов, разработка технологии селективного выделения ⁹⁹Mo из облученного ядерного горючего с применением неорганических сорбентов.

Автор более 25 статей.

Пулин Алексей Александрович – младший научный сотрудник НИЛ электроники рентгеновских приборов (НИЛ ЭРП) физико-технологического института УрФУ.

Специалист в области методик рентгенофлуоресцентного анализа и разработки программного обеспечения спектрометров.

Автор 21 опубликованной работы.

Введение

Повышение надежности контроля распределения радиоактивных элементов в технологических и сбросных растворах является одним из ключевых направлений радиационной безопасности. За последнее десятилетие произошел качественный скачок в развитии программного обеспечения (ПО) и элементной базы приборов для нужд ядерной спектрометрии, что позволяет на новом уровне взглянуть на проблему оперативного непрерывно-

го контроля радионуклидов в технологических растворах. Наибольшее распространение для определения содержания урана в растворах получили методы гамма-спектрометрии, денситометрии и рентгенофлуоресцентного анализа.

Гамма-спектрометрия привлекательна прежде всего по двум причинам: она характеризуется минимальным объемом оборудования, требующегося для проведения измерений, возможностью проводить анализы «из объема», а не с поверхности, а также дешевой аппаратурой в случае приме-

нения гамма-спектрометров со сцинтилляционными детекторами. Очевидная проблема, ожидаемая при применении этого метода – значительное время экспозиции из-за низкой активности урана в технологических растворах. Методы и приборы гамма-спектрометрии на предприятиях отрасли за годы существования атомной промышленности прошли существенную эволюцию от единичных экземпляров для решения специальных задач до систем и приборных комплексов, способных выполнять задачи широкого профиля.

Гамма-спектрометрические методы основаны на дистанционной регистрации излучения с технологических объектов или проб, содержащих нуклиды. Наиболее просто анализ выглядит для гамма-излучателей с простым спектром, например ^{137}Cs , ^{40}K .

В технологии ядерного топливного цикла (ЯТЦ) очень часто возникают задачи контроля растворов с определением изотопного состава урана. Для решения подобных задач наибольшее распространение получили методы гамма-спектрометрии. И если определение повышенного содержания ^{235}U ввиду наличия гамма-линий с хорошим выходом является достаточно тривиальным, то определение природного урана в технологических и особенно в сбросных растворах – задача более сложная. При сорбционном выделении и разделении природного урана от сопутствующих элементов, в первую очередь тория и радия, непрерывный контроль технологического процесса с целью определения полноты извлечения урана и принятия решения о дальнейшей переработке растворов является актуальной проблемой.

Допустимая концентрация ^{238}U в природных водах согласно рекомендации ВОЗ не должна превышать 0.43 Бк/л [1]. Для вод хозяйственно-питьевого назначения ПДК урана составляет 0.1 мг/л [2].

Природный уран содержит 99.2739 % мас. ^{238}U (альфа-излучатель), имеющего долгоживущие дочерние продукты распада ^{234}Th и ^{234}Pa , и 0.7205 % мас. ^{235}U (гамма-излучатель). Энергии гамма-линий E_γ изотопов урана приведены в табл. 1.

Природный уран определяется по линии $E_\gamma = 185$ кэВ, учитывая содержание ^{235}U 0.7205 % мас., и (или) по линии ^{234}Th $E_\gamma = 92$ кэВ (см. табл. 1). В случае радиоактивного равновесия урана и ^{234}Th опре-

деление может производиться по любой из указанных линий, в противном случае – только по линии $E_\gamma = 185$ кэВ.

Оперативный гамма-спектрометрический анализ заключается в непрерывном измерении радионуклидного состава жидкости, протекающей в проточной ячейке в виде сосуда Маринелли (охватывающая геометрия от 1 до 3 л). Данная ячейка устанавливается непосредственно на детектор гамма-излучения, окружая его почти со всех сторон, что делает эффективность процесса измерения радионуклидов максимально возможной. При анализе различных технологических растворов следует принимать во внимание возможность сорбции урана и других радионуклидов на стенках проточной ячейки. Особенно это важно при определении фоновых концентраций радионуклидов в растворах при pH = 4-8 [4]. Наиболее часто подобные задачи встречаются при переработке уранового сырья и гидрометаллургического выделения редких и рассеянных элементов из минерального сырья, содержащего уран и торий.

Важными параметрами при непрерывном измерении удельной активности жидкости являются скорость ее течения и оптимальная длительность одного цикла измерения Δt , при которых соблюдается баланс между оперативностью контроля и представительностью результатов измерений. При увеличении длительности цикла обеспечивается уменьшение минимально измеряемой активности (МИА), но при этом снижается оперативность контроля и хуже просматривается динамика выбросов. Выбор времени экспозиции является компромиссом и определяется требованиями технологии.

Существует большое число подходов и алгоритмов для определения МИА [5, 6]. Предлагаемая методика определения МИА основана на использовании выводов из теории обнаружения и успешно применяется в различных задачах радиационного контроля и при обработке результатов радиометрических измерений [7].

При обработке гамма-спектров задача определения МИА с позиций теории обнаружения сводится к поиску МИА $A_{\text{мин}}$ реперного радионуклида в счетном образце, определяемая с заранее заданной вероятностью. Под $A_{\text{мин}}$ подразумевается ско-

Таблица 1

Гамма-линии изотопов урана [3]

Изотоп		Энергия E_γ , кэВ	Квантовый выход на распад, %
^{235}U		143.8	10.96
		163.4	5.08
		185.7	57.20
		205.3	5.01
^{238}U в равновесии с торием	^{234}Th	62.3	4.80
	$T_{1/2} = 24.1$ день	92.4-92.8	5.58
	^{234}Pa ($^{234\text{m}}\text{Pa}$)	766.4	0.294
	$T_{1/2} = 6.0$ час	1001.0	0.837

рость счета в пике полного поглощения (ППП) линии радионуклида в амплитудном спектре.

Первичными данными для определения МИА являются спектр фона и спектр контрольного источника с известной активностью для определения коэффициента регистрации K_p . Минимально измеряемая скорость счета в ППП или зоне определяется по формуле [7, 8]:

$$I_{min} = q_0 \cdot \sqrt{2 \frac{I_f}{(n \cdot \Delta t)}} \quad (1)$$

где I_{min} – скорость счета ППП в фоновом спектре для ППД, скорость счета в выбранной зоне или под пиком ППП для сцинтилляционного детектора, соответствующая минимально измеряемой активности, c^{-1} ; I_f – среднее арифметическое значение скорости счета фона в зоне или фонового ППП, рассчитанное по данным n измерений продолжительностью Δt каждое, c^{-1} ; $q_0 = q_\alpha + q_\beta$ – сумма квантилей нормального распределения, с помощью которых задаются значения ошибок обнаружения 1-го и 2-го рода соответственно.

Если задать вероятность «ложного обнаружения» 0.01, то порог обнаружения следует установить $q_\alpha = 2.16$; для получения ошибки второго рода не более 0.05 (соответственно – вероятности обнаружения не менее 0.95), следует установить $q_\beta = 1.64$. Следует подчеркнуть, что в случае гамма-спектрометрии возможно использовать только критерий обнаружения Неймана-Пирсона [7]. Таким образом, в (1) целесообразно задать $q_0 = 2.16 + 1.64 = 3.80$.

Расчет значения МИА для выбранных условий измерений выполняется по формуле

$$A_{мин} = I_{мин} / K_p, \quad (2)$$

где K_p – коэффициент регистрации, рассчитываемый как $K_p = I_i / A$; I_i – скорость счета в выделенной i -ой зоне за вычетом фона или в ППП, c^{-1} ; A – активность эталона урана, Бк.

В повседневной практике погрешность определения активности состоит из двух основных составляющих – препаративная погрешность и погрешность радиометрическая, присущая самому явлению распада (для измерения малых содержаний урана это погрешность определения фона). Причинами возникновения препаративной погреш-

ности являются неточности, допущенные при изготовлении пробы, регулировке приборов, изменение параметров элементов конструкции и схемы вследствие различных причин, например старения. В итоге статистические флуктуации складываются со случайными погрешностями эксперимента. В обычной радиометрической практике общая погрешность составляет (принимается) 20 % [9].

В оперативном непрерывном контроле можно выделить два класса применяемых гамма-спектрометрических приборов, определяемых специфическими приборно-методическими особенностями. Эти классы определяются использованием в измерениях гамма-спектрометров высокого или низкого разрешения.

Использование полупроводниковых гамма-спектрометров высокого разрешения целесообразно в случае получения данных, обладающих высокой информативностью (определение изотопного состава урана) или при контроле объектов, содержащих несколько радионуклидов с богатым спектром излучения (растворы после вскрытия минералов урана, в которых содержатся все радионуклиды рядов урана и тория).

Сцинтилляционные гамма-спектрометры низкого разрешения предпочтительно использовать для контроля объектов, содержащих несколько радионуклидов с одной-двумя аналитическими линиями, равномерно распределенными по энергетическому спектру. При такой ситуации можно достигнуть весьма низкой минимально измеряемой активности и погрешности при умеренных финансовых затратах.

Применение гамма-спектрометров высокого разрешения

Моделирование непрерывного гамма-спектрометрического анализа проводили по отдельным измерениям фона и контрольной пробы урана в сосуде Маринелли объемом 1 литр. Модельные измерения проведены на полупроводниковом спектрометре высокого разрешения на основе особо чистого германия – детектора GEM-50P4 с холодильником Cryo-Cooler фирмы ORTEC. Характеристики гамма-спектрометра приведены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики гамма-спектрометра с детектором GEM-50P4

Наименование	Значение, описание
Детектор	HrGe, 70x50 мм
Диапазон энергий	0.05÷3.0 МэВ
Относительная эффективность регистрации	не менее 50 %
Разрешение (полная ширина пика на половине высоты) по линии ^{57}Co 122 кэВ, по линии ^{60}Co 1332 кэВ.	не хуже 1.0 кэВ, не хуже 1.9 кэВ
Максимальная статистическая загрузка по входу R_{in_max}	более 10 кГц
Число каналов АЦП	4096

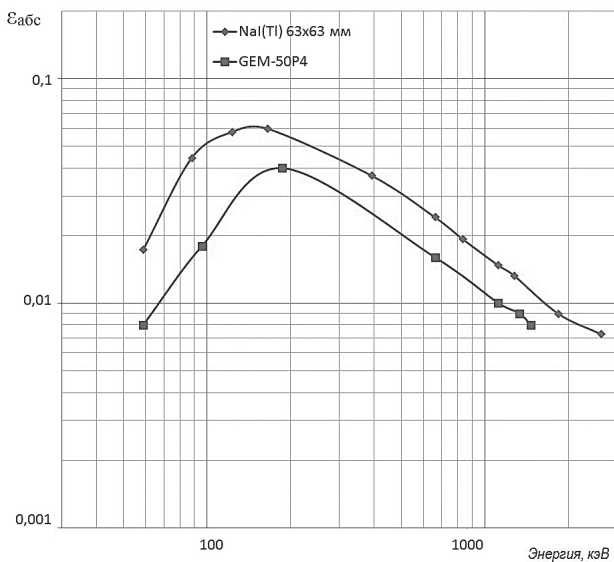


Рис. 1. Вид градуировочных характеристик по абсолютной эффективности регистрации для геометрии сосуда Маринелли объемом 1 литр: ППД детектор GEM-50P4, сцинтиллятор NaI(Tl) 63x63 мм

Толщина защитной камеры – 9 см Pb (защитная камера производства НПЦ «Аспект», г. Дубна).

Исходя из предположения, что весь уран в пробах является природным, возможно определение содержания (активности) по линии 185.7 кэВ и ²³⁴Th – по линии 92.4 кэВ при условии равновесия урана с торием, т.е. пробы должны быть выдержаны не менее 240 дней ($10 \cdot T_{1/2}$).

Для определения коэффициента регистрации использованы растворы ГСО «Стандартный образец состава раствора ионов урана (VI)» № 2708 производства УрФУ. Аттестованное значение массовой доли ионов урана (VI) – 1.000 мг/г, доли ионов изотопа ²³⁵U – 0.01732 мг/г, относительная погрешность аттестованного значения для доверительной вероятности 0.95 составляет 1.0 %.

Измерение фона проведены в присутствии пустого сосуда Маринелли, значения интенсивности фоновых пиков вычислены как среднее из пяти измерений продолжительностью по 4000 с, что достаточно для формирования надежно обрабатываемого пика от 50 до 80 отсчетов в ППП. При определении параметров спектрометра среднее значение фонового пика вычиталось из интенсивности ППП аналитической линии определяемого элемента.

Для примера на рис. 1 приведены градуировочные характеристики по абсолютной эффективности регистрации для геометрии сосуда Маринел-

ли: ППД детектора GEM-50 и сцинтиллятора NaI(Tl) 63x63 мм. Результаты оценки минимально измеряемой активности $A_{мин}$ при единичном измерении $n = 1$ и серии $n = 10$ для природного урана в равновесии с ²³⁴Th приведены в табл. 3.

В технологии переработки природного уранового сырья системы непрерывного контроля предназначены для определения выбросов относительно фона или выбранного уровня, при правильно настроенном технологическом процессе уровень активности должен оставаться постоянным. Таким образом, основная задача при контроле активности – надежно зафиксировать это превышение над выбранным уровнем. Важно также отметить, что при измерении фона или активности раствора в отсутствии выброса радиометрическая погрешность постоянно уменьшается за счет увеличения времени накопления скорости счета ($n \Delta t$), что увеличивает надежность определения будущего выброса.

Минимально определяемая концентрация урана, для сосуда Маринелли объемом 1 литр, рассчитана как отношение $A_{мин}$ к удельной активности урана 12.3 Бк/мг. Для спектрометра с GEM-50 с защитной камерой толщиной 9 см Pb МИА составляет 4-15 Бк/л (0.3-1.2 мг/л $U_{прир}$). И даже при увеличении этого значения в 1.5-2 раза, за счет добавления всех других погрешностей, такой комплекс позволяет решать большинство технологических задач при любых соотношениях $U_{прир}$ и ²³⁴Th. Однако для решения некоторых задач экологического характера, например, определения пригодности воды для хозяйственно-питьевого назначения, достигнутых значений минимально определяемой концентрации урана недостаточно и следует искать другие подходы к анализу.

Весьма вероятное присутствие в реальных технологических растворах $U_{прир}$ радионуклидов ряда ²³²Th значимо не увеличит $A_{мин}$, высокая разрешающая способность полупроводникового детектора позволяет надежно выделять ППП даже на выросшем фоне. Тогда как присутствие ²²⁶Ra с дочерними продуктами распада увеличит минимально измеряемую активность, поскольку основная линия ²³⁵U $E_{\gamma} = 185.7$ кэВ совпадает с E_{γ} для ²²⁶Ra.

В качестве полупроводниковых детекторов целесообразно использовать существующие на рынке портативные детекторы на основе особо чистого германия интегрированные с электрическими холодильниками, например, серии Detective фирмы ORTEC [10]. Вдобавок, толщину защитной камеры

Таблица 3

Определение МИА урана на гамма-спектрометре с детектором GEM-50 при наборе спектра за 1800 с

Радионуклид	E_{γ} , кэВ	K_p	I_p , с ⁻¹	$I_{мин}$, с ⁻¹		$A_{мин}$, Бк/л	
				$n = 1$	$n = 10$	$n = 1$	$n = 10$
²³⁴ Th	92.4	0.0015	0.0185	0.017	0.0054	11.4	3.6
$U_{прир}$	185.7	0.0010	0.0131	0.014	0.0045	14.3	4.5

Примечание: учтена только радиометрическая погрешность.

можно изменить без ухудшения параметров системы до 3-5 см Pb, а объем проточной ячейки увеличить до 3 л. Конечный выбор этих и других параметров системы контроля будет определяться целями и задачами конкретной технологии.

Применение гамма-спектрометров низкого разрешения

Несмотря на то, что сцинтилляционные гамма-спектрометры уступают полупроводниковым спектрометрам в информативности анализа, их низкая стоимость и простота аппаратных решений приводят в ряде случаев к эффективному решению задач технологического контроля. Выбор типа гамма-спектрометрического прибора определяется задачей, которая должна решаться с его помощью. Существенную роль при этом играет априорная информация, которая может быть учтена при проведении измерений. В случае наличия равновесия между ураном и торием (или заранее четко известного соотношения активностей) целесообразность использования сцинтилляционного гамма-спектрометра однозначна.

Процедура моделирования аналогична проведенной на гамма-спектрометре для ППД детектора. Измерения осуществлены на гамма-спектрометре МКС АТ-1315 с детектором NaI(Tl) 63x63 мм в

стандартной защитной камере ~5 см Pb производства АТОМТЕХ [11]. Характеристики гамма-спектрометра МКС АТ-1315 приведены в табл. 4.

Для определения активности на сцинтилляционном гамма-спектрометре спектры были обработаны методом зон. Данный подход используется в ПО ERN НПЦ «Аспект» [12], в пакете ПО «Спектр» [13] и др. В зависимости от решаемой задачи для энергетических окон выбираются различные границы. Так, в задачах определения урана можно установить границы, приведенные в табл. 5.

Средние значения интенсивности в зонах для фонового спектра вычислены как среднее из пяти измерений продолжительностью по 1800 с. Результаты определения минимально измеряемой активности урана приведены в табл. 6.

Все вышеприведенные рассуждения об изменении $A_{\text{мин}}$ в зависимости от величины погрешности справедливы и для сцинтилляционного спектрометра. Полученные результаты следует признать очень обнадеживающими. При гарантированном равновесии или известном соотношении активностей $U_{\text{прир}}$ и ^{234}Th , $A_{\text{мин}} = 24$ Бк/л при единичном измерении $n = 1$ и 8 Бк/л при серии $n = 10$, что, учитывая удельную активность урана, соответствует концентрации урана 2 и 0.65 мг/л соответственно. При соотношении $^{234}\text{Th} / U_{\text{прир}} \gg 1$ МИА урана и погрешность его определения резко возрастают. Это

Таблица 4

Характеристики гамма-спектрометра МКС АТ-1315 с детектором NaI(Tl) 63x63 мм.

Наименование	Значение, описание
Детектор	NaI(Tl), 63x63 мм
Диапазон энергий	0.05÷3.0 МэВ
Энергетическое разрешение по линии ^{137}Cs $E_{\gamma} = 662$ кэВ	менее 7.5 %
Число каналов АЦП	1024
Максимальная статистическая загрузка по входу $R_{\text{in_max}}$	более 10^4 с ⁻¹

Таблица 5

Идентификация источников излучения

Зона, кэВ	Радионуклид
40 ÷ 75	Характеристическое излучение Pb, Bi и др, ^{234}Th и др.
75 ÷ 130	^{234}Th
130 ÷ 250	^{235}U
250 ÷ 720	Мешающие ^{226}Ra , ^{137}Cs , и т.д.
720 ÷ 1100	^{234}Pa

Таблица 6

Определение МИА урана на гамма-спектрометре АТОМТЕХ с NaI(Tl) 63x63 мм при наборе спектра за 1800 с

Зона, кэВ	K_p	I_p , с ⁻¹	$I_{\text{мин}}$, с ⁻¹		$A_{\text{мин}}$, Бк/л	
			$n = 1$	$n = 10$	$n = 1$	$n = 10$
40 ÷ 75	0.0044	0.730	0.107	0.033	24.6	7.8
75 ÷ 130	0.0054	1.067	0.129	0.040	23.8	7.5
130 ÷ 250	0.0039	2.378	0.193	0.061	50.2	15.9
250 ÷ 720	0.00096	5.01	0.280	0.088	292.5	92.5
720 ÷ 1100	0.00035	1.918	0.173	0.055	495.1	156.0

Примечание: учтена только радиометрическая погрешность.

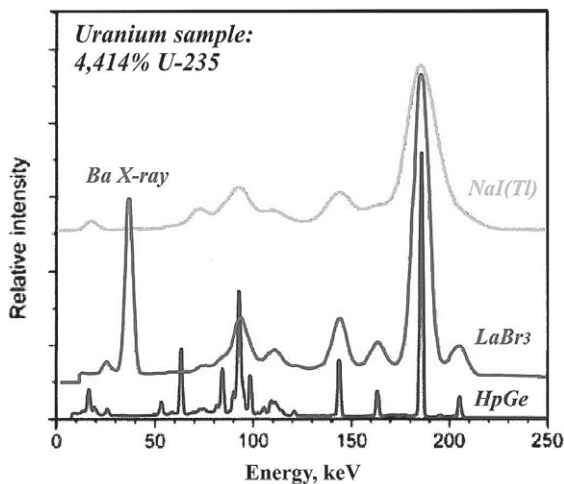


Рис. 2. Спектры излучения уранового образца. Детекторы NaI(Tl), LaBr₃ и HpGe

связано с накоплением погрешностей в результате вычитания интенсивностей в выбранных окнах. В случае получения неудовлетворительного значения A_{\min} урана встает необходимость использования ППД.

В случае многозонного алгоритма обработки неразрешенных пиков имеются некоторые особенности. Под стандартной обработкой гамма-спектра подразумевается поиск пиков и определение основных и дополнительных параметров каждого из них. Основные параметры отвечают за идентификацию радионуклида и связаны с его активностью. К ним можно отнести энергию E центра тяжести пика, разрешение ΔE , интенсивность пика $I = S / t$, где S – «чистая» площадь пика за вычетом фона, t – «живое» время измерения. Дополнительные параметры, такие как статистическая неопределенность пика, критерий соответствия формы пика нормальному распределению, интенсивность фона под пиком, позволяют отсеивать ложные и статистически незначимые пики из дальнейшего рассмотрения.

Применение сцинтилляционных спектрометров на основе NaI(Tl) для низкофоновых измерений зачастую оставляет невозможным выделение аналитических пиков над фоном и (или) разделение пиков различных радионуклидов. Действительно, при энергетическом разрешении по линии 185 кэВ порядка 10 % для спектрометра МКС АТ-1315,

границы пика составят $185 \text{ кэВ} \pm 5\sigma$, где $\sigma = (185 \text{ кэВ} \times 10\%) / 2.35 = 7.9 \text{ кэВ}$ – стандартное отклонение, т.е. от 145 до 226 кэВ. При скорости счета по фону примерно 2.4 с^{-1} (см. табл. 6) за 1800 с измерений интеграл фона составит 4320 событий. Учитывая, что шкала спектрометра составляет 3 МэВ, а АЦП 1024 канала, ширина канала составляет 3 кэВ/канал. Таким образом, границы пика составят $(226 \text{ кэВ} - 145 \text{ кэВ}) / (3 \text{ кэВ/канал}) = 27$ каналов, т.е. в среднем в каждом канале фонового спектра $4320 / 27 = 160$ имп. Минимальный статистически значимый пик на данном фоне должен быть больше чем, согласно (1), $S_{\min} = 5.4 (S_f)^{1/2}$, где S_f – площадь фона под пиком. $S_{\min} = 355$ имп. Следовательно, при данном разрешении в максимуме пика будет $N_{\max} = S_{\min} / ((2 \cdot \pi)^{1/2} \cdot \sigma) = 54$ события на подслое фона 160 событий. Так как относительная статистическая неопределенность $\sim 1 / \sqrt{N}$, где N – число отсчетов, то погрешность будет тем меньше, чем больше зарегистрировано импульсов в пике. Таким образом, даже при отсутствии перекрывающихся линий при низкофоновых измерениях на детекторе NaI(Tl), выделить «чистый» пик без фона при стандартной обработке гамма-спектров достаточно затруднительно.

Буквально в последнее время помимо широко распространенных гамма-спектрометров со сцинтилляторами NaI(Tl) появились спектрометры с кристаллами LaBr₃(Ce) [14]. Эти сцинтилляторы обладают существенно лучшим, чем NaI(Tl), энергетическим разрешением и по этому параметру занимают промежуточную позицию между NaI(Tl) и HpGe (рис. 2). Высокое энергетическое разрешение LaBr₃(Ce) ($\Delta E/E < 3.5\%$ для линии ¹³⁷Cs 662 кэВ) обусловлено вдвое большим световыходом, чем у NaI(Tl) : $LY_{\text{LaBr}_3} = 65000 \text{ Ph/MeV}$ против $LY_{\text{NaI}} = 36000 \text{ Ph/MeV}$.

Целесообразно в одинаковых условиях сравнить МИА урана для гамма-спектрометра с кристаллом LaBr₃(Ce) со спектрометрами на основе детекторов NaI(Tl), HpGe. Проведены измерения МИА урана на гамма-спектрометре СТАРК с кристаллом LaBr₃(Ce) размерами 38x38 мм производства УрФУ [14]. Параметры гамма-спектрометра приведены в табл. 7.

Следует отметить, что у всех спектрометров значения абсолютной эффективности регистрации урана по выбранным линиям одного порядка.

Таблица 7.

Характеристики гамма-спектрометра СТАРК с детектором LaBr₃(Ce) 38x38 мм.

Наименование	Значение, описание
Детектор	LaBr ₃ (Ce) 38x38 мм
Диапазон энергий	0.05÷3.0 МэВ
Энергетическое разрешение по линии $E_\gamma = 662 \text{ кэВ}$	менее 3.5 %
Объемная активность ¹³⁸ La в кристалле	~ 0.1 Бк/см ³
Число каналов АЦП	1024
Максимальная статистическая загрузка по входу $R_{\text{in_max}}$	более $5 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$

Таблица 8

Определение МИА урана зонным методом на гамма-спектрометре СТАРК с $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ 38x38 мм при наборе спектра за 1800 с

Зона, кэВ	K_p	$I_p, \text{с}^{-1}$	$I_{\text{мин}}, \text{с}^{-1}$		$A_{\text{мин}}, \text{Бк/л}$	
			$n = 1$	$n = 10$	$n = 1$	$n = 10$
40 ÷ 75	0.002	2.9939	0.217	0.069	108.8	34.4
75 ÷ 130	0.0049	4.9278	0.278	0.088	56.4	17.8
130 ÷ 250	0.0032	7.3950	0.341	0.108	105.5	33.3
250 ÷ 720	0.001	9.9044	0.395	0.125	376.5	119.0
720 ÷ 1100	0.0003	7.4578	0.342	0.108	1306	413

Примечание: учтена только радиометрическая погрешность.

Таблица 9

Определение МИА урана по интенсивностям ППП для спектрометра СТАРК с $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ 38x38 мм при наборе спектра за 1800 с

Радионуклид	$E_\gamma, \text{кэВ}$	K_p	$I_p, \text{с}^{-1}$	$I_{\text{мин}}, \text{с}^{-1}$		$A_{\text{мин}}, \text{Бк/л}$	
				$n = 1$	$n = 10$	$n = 1$	$n = 10$
^{234}Th	92.4	0.0023	2.4611	0.197	0.062	85.6	27.1
$U_{\text{прир}}$	185.7	0.0011	1.5689	0.157	0.050	148.8	47.1

Примечание: учтена только радиометрическая погрешность.

Оценка МИА урана для гамма-спектрометра СТАРК с детектором $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ 38x38 мм в условиях, аналогичных измерениям для других гамма-спектрометров, составила ~60 Бк/л (табл. 8) для определения МИА зонным методом и ~85 Бк/л для пика полного поглощения (табл. 9). Результаты зонного метода приведены для сравнения; на гамма-спектрометре СТАРК в силу хорошего энергетического разрешения целесообразно работать с ППП.

Сравнительно средний результат по МИА урана обусловлен наличием собственного радиационного фона, связанного с присутствием в исходном материале сцинтиллятора изотопа ^{138}La . Его удельная активность в кристалле $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ 38x38 мм составляет порядка ~0.1 Бк/см³ (см. табл. 7). Однако, используя для определения активности урана кристалл меньших размеров, например 25x25 мм, можно снизить объемную активность в данном случае в 3.5 раза, но при этом потерять в эффективности регистрации детектора только 12%. Действительно, на рис. 3 видно, что для толщины кристалла 38 мм процент поглощения гамма излучения с $E_\gamma = 185$ кэВ составляет практически 100%. Тогда как для толщины 25 мм это значение на уровне 96%. Считая, что эффективность регистрации детектора пропорциональна объему кристалла, при охватывающей геометрии получаем новое значение $(96\%)^3 = 88\%$. При этом предел обнаружения по урану для определения МИА зонным методом прогнозируется на уровне 35 Бк/л, что больше, чем для кристалла $\text{NaI}(\text{Tl})$, но при значительно большей стабильности. Поэтому спектрометры с кристаллом $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ наиболее актуальны для измерения больших активностей, например технологических растворов обогащенного урана (см. рис. 2).

Выводы

Используя гамма-спектрометры с ППД детекторами, можно организовать оперативный непрерывный контроль природного урана в растворах при любых соотношениях $U_{\text{прир}}$ и ^{234}Th в широком диапазоне концентраций урана от 1 мг/л до сотен г/л. Большинство примесных радионуклидов при этом не будут влиять на анализ урана, за исключением ^{226}Ra .

При равновесии или заранее известном соотношении активностей $U_{\text{прир}}$ и ^{234}Th , а также в отсутствии других радионуклидов, МИА, полученная на гамма-спектрометрах со сцинтилляционными детекторами, ожидаемо хуже, но все-таки имеет тот же порядок, что и МИА, полученная на гамма-спектрометре с ППД.

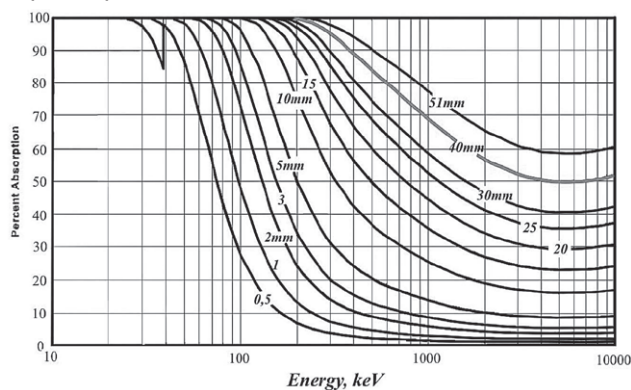


Рис. 3. Графики поглощения гамма-излучения в зависимости от энергии и толщины кристалла $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ [15]

ЛИТЕРАТУРА

1. Радиоэкология и альфа-спектрометрия / А.Е. Бахур [и др.] // Аппаратура и новости радиационных измерений. 1995. № 2. С. 32-39.
2. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. М., 2003.
3. Gamma-ray spectrum catalog of isotopes // Idaho National Engineering & Environmental Laboratory, Idaho Falls. [Электронный ресурс]: http://www.radiochemistry.org/periodictable/gamma_spectra (дата обращения 01.03.2013).
4. Старик И.Е. Основы радиохимии. Л.: Наука, 1969. 647 с.
5. Минимальная измеряемая активность. Понятие и использование в радиометрии / Е.И. Григорьев [и др.] // Аппаратура и новости радиационных измерений. 1995. № 4. С. 52-58.
6. Lochamy J.C. The Minimum Detectable Activity Concept // National Bureau of Standards, SP456. 1976. Pp. 169-172.
7. Способ обнаружения слабых потоков ионизирующих излучений / Л.В. Викторов [и др.] // Патент РФ №2140660. Б.и., 27.10.99, №30.
8. К вопросу о методике определения минимальной измеряемой активности / В.С. Андреев [и др.] // Тез. докл.

- X Международного совещания «Проблемы прикладной спектрометрии и радиометрии». Колонтаево, 2007. С. 7.
9. Коробков В.И., Лукьянов В.Б. Методы приготовления препаратов и обработка результатов измерений радиоактивности. М.: Атомиздат, 1973. 216 с.
10. [Электронный ресурс]: <http://www.ortec-online.com/Solutions/RadiationDetectors/detector-stocklist.aspx> / сайт фирмы ORTEC (дата обращения 12.04.2013).
11. [Электронный ресурс]: <http://www.atomtex.com/ru/products/spektrometry-stacionarnye/gamma-beta-spektrometr-mks-at1315> / сайт фирмы АТОМТЕХ (дата обращения 18.06.2013).
12. [Электронный ресурс]: <http://aspect.dubna.ru/new/index.php> / сайт фирмы Аспект (дата обращения 11.06.2013).
13. [Электронный ресурс]: <http://spectrad.ru> / сайт фирмы «СПЕКТР» (дата обращения 25.02.2013).
14. Портативный сцинтилляционный гамма-спектрометр СТАРК-01 / М.П. Белоусов [и др.] // Аналитика и контроль. 2011. № 4. С. 429-438.
15. BrillanCe™ Scintillators Performance Summary (2009) // Saint-Gobain Crystals, [Электронный ресурс]: http://www.detectors.saint-gobain.com/uploadedFiles/SGdetectors/Documents/Technical_Information_Notes/BrillanCe-Scintillators-Performance-Summary.pdf (дата обращения 16.01.2013).

ESTIMATION OF THE POSSIBILITY OF GAMMA SPECTROMETRIC METHODS FOR OPERATIONAL CONTINUOUS MONITORING OF URANIUM IN SOLUTIONS

E.I. Denusov, A.A. Pulin

*Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Professional Education «Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin» (UrFU)
ul. Mira, 19, Ekaterinburg, 620002, Russian Federation*

The article describes aspects of gamma-spectrometric method for monitoring the percentage of natural uranium in technological solutions. A method for determining the minimum detectable activity for radiometric and spectrometric applications is proposed. The measurements and calculations results of the natural uranium minimum detectable activity in technological solutions for various gamma-ray spectrometers are given. Gamma-ray spectrometers with HpGe detectors may be used for the continuous monitoring of uranium in solution at any ratio natural uranium and ^{234}Th and a wide range of uranium concentrations from 1 mg/l to hundreds g/l. Gamma-ray spectrometers with scintillation detectors are suitable for solving this problem, if radioactive ratio between natural uranium and thorium is known and without other radionuclides. Multizone processing spectra algorithm and is considered and it is shown his preference for the processing of the spectra obtained for gamma spectrometers with scintillation detectors. As a comparison, the estimate of minimum detectable activity of uranium is given for gamma-ray spectrometer with $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ detector in conditions similar to those measured for other gamma-ray spectrometers. It is shown that the spectrometers with $\text{LaBr}_3(\text{Ce})$ crystals more relevant to the measurement of large activities such as technological solutions enriched uranium.

Keywords: gamma spectrometry, natural uranium in solutions, minimum detectable activity.

REFERENCES

1. Bahur A.E., Malyshev V.I., Manuilova L.I., Zuev D.M. [Radioecology and alpha-spectrometry]. *Apparatura i novosti radiatsionnykh izmerenii* [Hardware and radiation measurements news], 1995, no. 2, pp. 32-39 (in Russian).
2. GN 2.1.5.1315-03. *Predel'no dopustimye kontsentratsii (PDK) khimicheskikh veshchestv v vode vodnykh ob'ektov khoziaistvenno-pit'evogo i kul'turno-bytovogo vodopol'zovaniia* [Hygienic standard 2.1.5.1315-03. Maximum allowable con-

- centrations (MACs) of chemicals in the water of water objects used for drinking and domestic-recreation purposes]. М., 2003 (in Russian).
3. Gamma-ray spectrum catalog of isotopes. *Idaho National Engineering & Environmental Laboratory, Idaho Falls*. Available at: http://www.radiochemistry.org/periodictable/gamma_spectra (accessed 01 March 2013).
4. Старик И.Е. *Osnovy radiokhimii* [Radiochemistry fundamentals]. Leningrad, Nauka Publ., 1969, 647 p. (in Russian).

5. Grigor'ev E.I., Stepanov E.K., Fominyh V.I., Kharitonov I.A., Iarina V.P. [The minimum detectable activity. The concept and use of radiometry]. *Apparatura i novosti radiatsionnykh izmerenii* [Hardware and radiation measurements news], 1995, no. 4, pp. 52-58 (in Russian).
6. Lochamy J.C. The Minimum Detectable Activity Concept. *National Bureau of Standards*, SP456. 1976. Pp. 169-172.
7. Viktorov L.V., Kruzhalov A.V., Shein A.S., Shul'gin B.V., Shul'gin D.B. *Sposob obnaruzheniia slabyykh potokov ioniziruiushchikh izlucheni* [A method for detecting weak beams of ionizing radiation]. Patent RF, no. 2140660, 1999 (in Russian).
8. Andreev V.S., Viktorov L.V., Denisov E.I., Petrov V.L., Shein A.S. [On the method of determining the minimum detectable activity]. *Tezisy dokladov X Mezhdunarodnogo soveshchaniia «Problemy prikladnoi spektrometrii i radiometrii»* [Abstracts of the X International meeting «Problems of applied spectrometry and radiometry»]. Kolontaevo, 2007, p. 7 (in Russian).
9. Korobkov V.I., Luk'ianov V.B. *Metody prigotovleniia preparatov i obrabotka rezul'tatov izmerenii radoiaktivnosti* [Methods of specimens preparation and results processing of radioactivity measurements]. Moscow, Atomizdat Publ., 1973, 216 p. (in Russian).
10. *ORTEC Semiconductor Photon Detectors*. Available at: <http://www.ortec-online.com/Solutions/RadiationDetectors/detector-stocklist.aspx> (accessed 12 April 2013).
11. *ATOMTEX Gamma-beta-spectrometer MKC-AT1315*. Available at: <http://www.atomtex.com/ru/products/spektrometry-stacionarnye/gamma-beta-spektrometr-mks-at1315> (accessed 18 June 2013) (in Russian).
12. *Aspect*. Available at: <http://aspect.dubna.ru/new/index.php> (accessed 11 June 2013) (in Russian).
13. *Spektr*. Available at: <http://spectrrad.ru> (accessed 25 February 2013) (in Russian).
14. Belousov M.P., Gorbunov M.A., Dudin S.V., Ignat'ev O.V., Morozov S.G., Pulin A.A. [Portable scintillation gamma-spectrometer STARK-01]. *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2011, v. 15, no. 4, pp. 429-438 (in Russian).
15. *Saint-Gobain Crystals: BrillanCe™ Scintillators Performance Summary (2009)*. Available at: http://www.detectors.saint-gobain.com/uploadedFiles/SGdetectors/Documents/Technical_Information_Notes/BrillanCe-Scintillators-Performance-Summary.pdf (accessed 16 January 2013).